

Силатранилметилпроизводные азотистых гетероциклов как перспективные лиганды в комплексообразовании

Солдатенко А.С.,*^а Болгова Ю.И.,^а Трофимова О.М.^а, Зельбст Э.А.^б, Воронков М.Г.^а

^а Учреждение Российской академии наук Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН, 664033, ул. Фаворского 1, г. Иркутск; тел: (3952)427545, E-mail: omtrof@irioc.h.irk.ru

^б Восточно-Сибирская государственная академия образования, 664011, ул. Нижняя Набережная 6, г. Иркутск, E-mail: zelbst@rambler.ru

Синтезированы новые комплексы 1-(1-силатранилметил)-3,5-диметилпиразола, 2-(1-силатранилметилтио)-4,5-бензо-1,3-тиазола и 2-этилтио-4,5-бензо-1,3-тиазола с $ZnCl_2$ и $CoCl_2$ состава 1:1 и 2:1. Впервые установлено участие экваториального атома кислорода силатранильной группы, наряду с пиридиновым атомом азота гетероцикла, в комплексообразовании с хлоридами металлов.

Введение

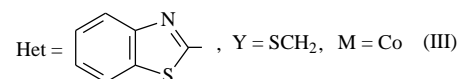
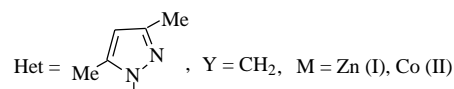
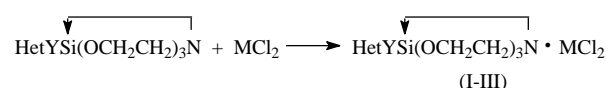
Многие азолы являются основой алкалоидов, природных и синтетических антибиотиков и лекарственных препаратов. В частности, производные диметилпиразола обладают антибактериальной активностью и используются для лечения метаболического синдрома, в косметических и фармацевтических средствах, как перехватчики свободных радикалов для предотвращения старения и фотоповреждения кожи; входят в состав пестицидных композиций, характеризующихся улучшенной эффективностью и уменьшенной фитотоксичностью¹⁻⁴. 2-Меркапто-бензотиазол и его производные давно применяются в промышленности как ускорители серной вулканизации каучуков, ингибирующие старение резин, как аналитический реагент для определения металлов, а также как синтоны для конструирования разнообразных гетероциклических систем, например, цианиновых красителей и как фотосенсибилизаторы^{5,6}.

Биологическая активность (2-гетерилтио-метил)- и (N-гетерилметил)силатранов и их комплексов с хлоридами металлов обусловлена как наличием гетероциклической системы, хлорида металла, так и присутствием атома кремния в соответствующем обрамлении. Ранее нами изучена фунгицидная (*in vitro*) и пестицидная активность некоторых синтезированных соединений⁷. (2-Гетерилтиометил)-, (N-гетерилметил)силатраны и их комплексы с хлоридами металлов и хлороводородом обладают эффективной инсектицидной, нематоцидной, фунгицидной и бактерицидной активностью в дискриминирующей концентрации.

Результаты и обсуждение

С целью создания новых биологически активных веществ, потенциально представляющих интерес для медицины, сельского хозяйства, косметологии, генной инженерии и изучения комплексообразующей способности 1-(1-силатранилметил)производных азотистых гетероциклов, нами синтезированы ранее неизвестные комплексы 1-(1-силатранилметил)-3,5-диметилпиразола с $ZnCl_2$ (I) и $CoCl_2$ (II) и 2-(1-

силатранилметилтио)-4,5-бензо-1,3-тиазола с $CoCl_2$ (III) по ранее описанной методике¹⁰.



Синтезированные соединения вызывают и большой теоретический интерес благодаря наличию в их молекулах нескольких нуклеофильных реакционных центров (атомы N, O и S), что особенно привлекательно для изучения донорно-акцепторного взаимодействия и конкурентной координации с солями металлов. Ранее, было высказано предположение о том, что один из эндоциклических атомов кислорода силатранильного фрагмента в комплексах органилсилатранов, не содержащих экзоциклическую связь O–Si, с кислотами Льюиса $\text{RSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N} \cdot \text{B}$ (R = Et, Ph; B = AlBr_3 , TiCl_4) может являться донорным центром^{8,9}.

С целью определения координационных центров в синтезированных комплексах I – III нами методом рентгеновской дифракции установлена их молекулярная и кристаллическая структура.

Атом цинка в комплексе I (Рис. 1) и кобальта в комплексе II (Рис. 2) тетракоординирован. Их полиэдр образован двумя атомами хлора, координированными атомом азота N азольного цикла и экваториальным кислородным атомом O силатранильной группы, расположенными в вершинах полиэдра.

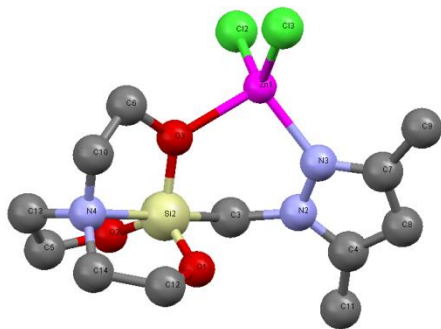


Рис. 1. Комплекс 1-(1-силатранилметил)-3,5-диметилпиразола с ZnCl_2 (I)

Молекула 1-(1-силатранилметил)-3,5-диметилпиразола является бидентатным лигандом, свидетельствующим о высокой основности экваториальных атомов кислорода в силатране. В комплексе I или II ZnCl_2 или CoCl_2 связывают между собой две гетероциклические системы – 3,5-диметилпиразола и силатранильную группу с образованием шестичленного координационного гетероцикла, построенного из атомов $\text{Si}_2\text{C}_3\text{N}_2\text{N}_3\text{Zn}_1\text{O}_3$ или $\text{Si}_2\text{C}_1\text{N}_1\text{N}_2\text{CoO}_3$.

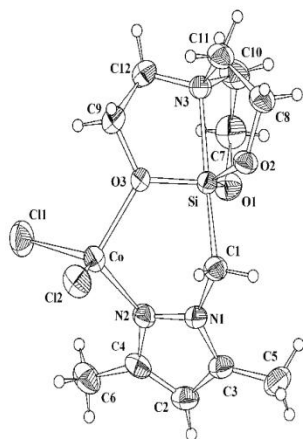


Рис. 2. Комплекс 1-(1-силатранилметил)-3,5-диметилпиразола с CoCl_2 (II)

Комплекс III перекристаллизован из ацетонитрила. Он примечателен не только наличием силатранилметильной группы, отличающейся высоким электронодонорным эффектом, но и вхождением азота N2, принадлежащего ацетонитрилу MeCN, в координационную сферу атома кобальта. Координационный полиэдр атома кобальта – тетраэдр, образованный двумя атомами хлора Cl и двумя координированными атомами азота N, расположенными в вершинах полиэдра (Рис. 3). Длины связей Co-N1 и Co-N2 , отличаясь лишь на 0,01 Å, объединяют разные органические лиганды.

В комплексах I – III внутримолекулярная координационная связь $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ короче на 0,011, 0,052 и 0,043 Å, чем в самих лигандах – 1-(1-силатранилметил)-3,5-диметилпиразоле и 2-(1-силатранилметилтио)-4,5-бензо-1,3-тиазоле, что обусловлено передачей свободных электронных пар атомов азота гетероциклической системы и кислорода силатранильной группы на вакантные орбитали комплексообразователя.

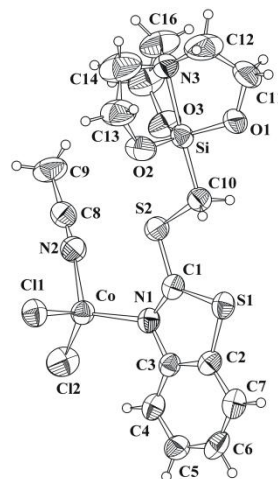
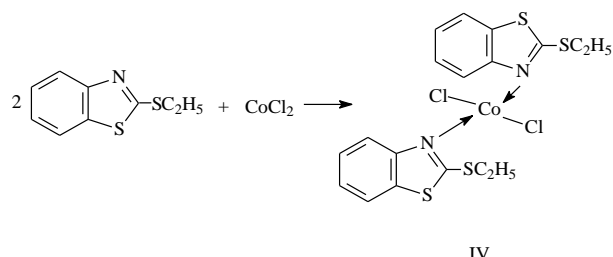


Рис. 3. Комплекс 2-(1-силатранилметилтио)-4,5-бензо-1,3-тиазола с CoCl_2 (III)

При взаимодействии 2-этилтио-4,5-бензо-1,3-тиазола с CoCl_2 образуется комплекс состава 2:1 (IV).



IV

В комплексе IV координационный полиэдр атома кобальта – тетраэдр, образованный двумя атомами хлора Cl и двумя координационными атомами азота N (Рис. 4). При этом угол между плоскостями $\text{Cl}_1\text{-Co-Cl}_2$ и $\text{N}_1\text{-Co-N}_2$ отличается от прямого на $8,5^\circ$

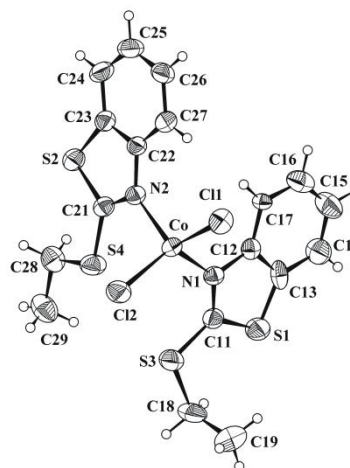


Рис. 4. Комплекс 2-этилтио-4,5-бензо-1,3-тиазола с CoCl_2 (IV).

Таким образом, нами впервые доказано участие экваториального атома кислорода силатранильной группы, наряду с пиридиновым атомом азота гетероцикла, в комплексообразовании с хлоридами металлов. Найдены N, O, S-содержащие лиганды перспективные для синтеза новых комплексных соединений.

Библиографический список

- 1 Hipparagi S.M., Majumder U.K., Soni Kanchan // *Oriental Journal Chemical*. **2006**. Т. 22. № 3. Р. 613.
- 2 Патент № 1829534 Европа. Use of compounds binding to the sigma receptor for treatment of metabolic syndrome / Buschmann Helmut H., Vela Hernandez Jose Miguel. Заявлено 02.03.06; опубл. 05.09.07.
- 3 Патент № 7223777 США. Compounds for the management of aging-related and diabetic vascular complications, process for their preparation, therapeutic and cosmetic uses thereof. Заявлено 05.04.02; опубл. 29.05.07.
- 4 Патент № 1864573 Япония. Agricultural chemical composition / Tagami Manabu, Ueda Nobuhito. Заявлено 27.01.06; опубл. 12.12.07.
- 5 *Kirk-Othmer encyclopedia, 3-ed*, V. **20**, – N.Y. – 1982. – P. 350.
- 6 Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия. – М.: Академкнига, **2007**.
- 7 Воронков М.Г., Трофимова О.М., Болгова Ю.И., Чернов Н.Ф. // *Химия гетероциклических соединений*. **2001**. № 1. С. 1487.
- 8 Четверикова В.А., Коган В.А., Зелчан Г.И., Осипов О.А., Воронков М.Г. // *Журнал общей химии*. **1970**. Т. 40. Вып. 6. С. 1282.
- 9 Четверикова В.А., Грищенко А.С., Коган В.А., Колодяжный Ю.В., Осипов О.А., Зелчан Г.И., Воронков М.Г. // *Журнал общей химии*. **1970**. Т. 40. Вып. 6. С. 1285.
- 10 Солдатенко А.С., Болгова Ю.И., Трофимова О.М., Аксаментова Т.Н., Чипанина Н.Н., Воронков М.Г. // *Журнал общей химии*. **2010**. Т. 80. Вып. 10. С. 1608.